

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006475

International filing date: 01 April 2005 (01.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-111810
Filing date: 06 April 2004 (06.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 1 8 1 0

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

J P 2 0 0 4 - 1 1 1 8 1 0

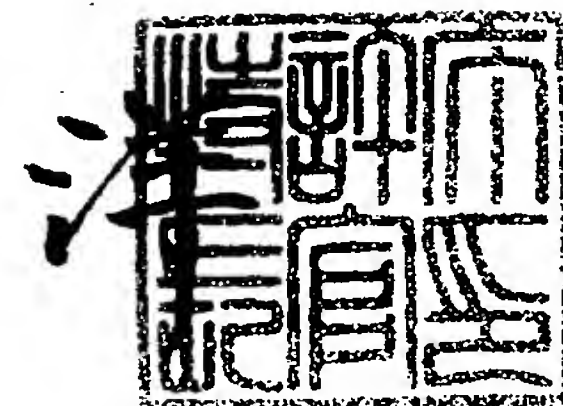
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2220050014
【提出日】 平成16年 4月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/14
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 杉江 一宏
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 下田 一彦
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 岩崎 真一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 吉村 恒典
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

極板群の少なくとも一部が電解液に浸漬した鉛蓄電池において、S b を含まない負極格子からなる負極板と、S b を含まない正極格子で構成され正極活物質と接する表面の少なくとも一部にS n を含む層を有する正極板と、前記正極・負極板間に介挿されたセパレータとを備え、負極活物質中にS b を負極活物質重量あたり1～30 ppm含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

負極活物質中に含むS b 量を負極活物質重量あたり1～10 ppmとすることを特徴とする請求項1記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

セパレータはガラス繊維、合成樹脂繊維等の耐酸性繊維で構成されたマットセパレータである請求項1または2に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】

正極格子にS n を1.20質量%～1.80質量%含む請求項1～3いずれかに記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

車両のエンジン始動用やバックアップ電源用といった様々な用途に鉛蓄電池が用いられている。その中でも始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータへの電力供給とともに、車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給する。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。ここで、鉛蓄電池の充電と放電とがバランスし、鉛蓄電池のSOC（充電状態）が90～100%に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

【0003】

近年、環境保全の観点から、車両の燃費向上が検討されている。例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップ車や、車両の減速を車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄電することによって行う回生ブレーキシステムが実用化されている。

【0004】

前記したような、アイドルストップ車ではエンジン停止中、鉛蓄電池は充電されない一方で、搭載機器へは、電力供給をしつづける必要があるため、必然的に放電深度は深くなる。また、回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生時の電気エネルギーを蓄電するために、鉛蓄電池のSOCを従来より低く、50～90%程度に制御する必要がある。

従って、これらのシステムを搭載した車両において、鉛蓄電池はより深い放電深度、低いSOCで使用されることになり、このような車両に適用するために、鉛蓄電池は深い放電が行われた時の寿命特性が要求される。このような深放電寿命における鉛蓄電池の劣化要因は深放電による正極における活物質の劣化と活物質－格子界面の高抵抗層の形成によるインピーダンスの増加および負極活物質の充電受入性の低下が主であった。

【0005】

また、負極活物質における充電受入性が低下すると、負極の充電電位が卑に移行し、充電電圧の上昇を招く。鉛蓄電池内でのガス発生を抑制するために、1セル当たりの最高充電電圧を2.3～2.5V程度に制御する、いわゆる定電圧充電制御が行われている。従って、前記したような負極の充電電位の移行によって、充電早期に充電電圧値が充電制御電圧値まで上昇し、充電電流が垂下する。

【0006】

このような充電電流の垂下により、鉛蓄電池への充電電気量が確保できず、鉛蓄電池は充電不足状態となる。特に、正極において、充電不足状態が繰返して行われた場合、正極活物質同士の結合が損なわれ、早期に容量劣化が進行し、鉛蓄電池は短寿命となる。

【0007】

鉛蓄電池の深放電による正極の劣化を抑制するために、例えば特許文献1には鉛－カルシウム－スズ合金の正極格子表面にスズおよびアンチモンを含有する鉛合金層を形成することが示されている。正極格子表面に存在するスズおよびアンチモンは活物質の劣化および活物質－格子界面での高抵抗層の形成を抑制する効果がある。

【0008】

また、特に正極格子表面に配置したアンチモンは、その一部が正極活物質に捕捉されるものの、他の一部はその微量が電解液に溶出し、負極板上に析出する。負極活物質上に析出したアンチモンは負極の充電電位を貴に移行させることによって、充電電圧を低下させる作用を有している。前記したような、定電圧充電制御における充電電圧の低下は充電電流を増大させる。その結果として、正極における充電電気量は確保され、充電不足を要因とする正極の劣化とこれによる鉛蓄電池の短寿命は抑制されていた。

【0009】

このような特許文献1のような構成は、SOCが90%を超えるような充電状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性を飛躍的に改善するものであった。

【特許文献1】特開平3-37962号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、前記したようなアイドルストップ車や回生ブレーキシステムを搭載したような車両、すなわち放電深度がより深く、SOCがより低い状態で用いられる頻度が高い場合、特許文献1のような構成のみの鉛蓄電池では、正極における寿命は確保できるものの、負極耳部で腐食が進行し、断線に到る可能性があった。

【0011】

従来、負極棚部と負極耳部が電解液から露出し、大気中の酸素に曝露されることによって、負極棚部と負極耳との溶接部が腐食し、この部分で断線することが知られていた。しかしながら、SOCがより低い状態で長期間使用された場合、負極棚部および負極耳部が電解液に浸漬した状態であっても、負極耳部に微量析出したアンチモンが要因となり、負極耳部を腐食させて、負極耳厚みが減少し負極における集電効率を低下させてしまうといった課題があった。

【0012】

このようなアンチモンによる負極耳部の腐食を抑制するために、単に正極格子表面にSbを配置しない場合、前記したような充電不足による正極の劣化が進行し、鉛蓄電池が単寿命になるという問題があった。

【0013】

本発明は、前記したような深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善するとともに、寿命末期においても電解液中の水分減少速度の増加を抑制することでメンテナンスフリー性に優れるとともに、負極耳部における腐食を抑制することによって、高信頼性を有したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために本発明の鉛蓄電池は、極板群の少なくとも一部が電解液に浸漬した鉛蓄電池であって、Sbを含まない負極格子からなる負極板と、Sbを含まない正極格子で構成され正極活物質と接する表面の少なくとも一部にSnを含む層を有する正極板と、前記正極・負極板間に介挿されたセパレータとを備え、負極活物質中にSbを負極活物質重量あたり1~30ppm含むことを特徴とするものである。

【0015】

これにより、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善するとともに、寿命末期においても電解液中の水分減少速度の増加を抑制することでメンテナンスフリー性に優れるとともに、負極耳部における腐食を抑制することによって、高信頼性を有したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0016】

また、負極活物質中に含むSb量を負極活物質重量あたり1~10ppmとすることで、更に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0017】

また、ガラス繊維、合成樹脂繊維等の耐酸性繊維で構成されたマットセパレータを用いた鉛蓄電池に適用すると、更に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0018】

さらに、正極格子合金にSnが1.20質量%~1.80質量%含ませた鉛蓄電池に用

いると、その効果は顕著となる。

【発明の効果】

【0019】

本発明の鉛蓄電池によれば、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、良好な深放電寿命特性を実現しつつ、寿命末期においても電解液中の水分減少速度の増加を抑制することでメンテナンスフリー性に優れるとともに、負極耳部における腐食を抑制することによって、高信頼性を有したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら説明する。本発明の鉛蓄電池に用いる正極格子の母材は実質上Sbを含まない鉛合金により作成される。Sbを含まない鉛合金としては、強度および耐腐食性の面でPb-Ca-Sn合金を用いる。正極格子中のCaの量としては格子強度の観点から、0.03～0.10質量%、Snの量としては格子強度および耐腐食性の観点より、1.20～1.80質量%が適切である。なお、本発明において、正極格子中に実質上Sbを含まないとは、0.002質量%以下を意味する。この程度の含有量のSbが正極格子に含まれたとしても、負極には移行せず、結果として負極における自己放電量や、電解液の減液といった鉛蓄電池のメンテナンスフリー性能に影響を与えることはない。

【0021】

また、本発明においてはこのSbを含まない、正極格子の正極活物質と接する表面の少なくとも一部にPb-Sn合金等のSnを含む層を形成する。この表面層中に含まれるSnは正極格子-活物質界面での不動態層の形成を抑制する効果を奏させるため、少なくとも正極格子母材中に含まれるSn量よりも高濃度、例えば3.0～10.0wt%程度を添加する。また、このSnは格子-活物質界面に存在すればよく、Snを含む層厚みを3μm以上の厚みで形成すればよい。

【0022】

Snを含む層の形成方法として、正極格子表面にPb-Sn合金を溶射することができる。また、特許文献1に記載されたようにSnを含む鉛合金箔を格子母材シートに重ね合わせ、両者を圧延一体化した後、パンチング加工やエキスパンド加工して正極格子とすることができる。

【0023】

上記の正極格子に正極活物質ペーストを充填後、熟成乾燥することにより、未化成状態の正極板を得る。なお、正極活物質ペーストとしては、従来から知られているように、鉛酸化物および金属鉛を成分とする鉛粉を水と希硫酸で練合して得ることができる。

【0024】

次に、負極格子も正極格子と同様、実質上Sbを含まない鉛合金により作成される。正極格子と同様、Pb-Ca-Sn合金を用いることができるが、負極格子では正極に比較して腐食の影響を受けないので、Snの添加は必ずしも必要ではない。但し、Snは前述のように、格子強度を向上したり、鑄造格子作成時の熔融鉛の湯流れ性を向上するので、0.2質量%～0.6質量%程度添加してもよい。なお、負極格子中のCa量は正極と同様、格子強度を確保することを主目的として0.03～0.10質量%添加する。なお、負極格子におけるSbの存在は直接負極の自己放電と電解液の減液に影響を及ぼすので、0.001質量%以下とする。また、負極格子の製造方法は、正極格子と同様の方法により、得ることができる。

【0025】

上述により得た負極格子に負極活物質ペーストを充填し、熟成乾燥して未化成状態の負極板を作成する。本発明においては、化成後の負極活物質中に1～30ppm、好ましくは1～10ppmのSbを含有させる。

【0026】

この負極板および上述の正極板とを例えば、ガラス繊維やポリプロピレン樹脂繊維等の耐酸性繊維で構成したマットセバレータもしくは $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 近傍の微孔を有したポリエチレンセバレータとを組み合わせ、極板群を構成する。そして、この極板群を用いて鉛蓄電池を構成することにより、本発明の鉛蓄電池を得ることができる。

【0027】

なお、化成充電後において、本発明の鉛蓄電池は極板群を構成する正極板および負極板の少なくとも充放電反応に寄与する極板表面が電解液に浸漬した構成を有することが好ましい。特に極板耳とともに、その表面がすべて電解液から露出した制御弁式の鉛蓄電池では、電解液を経由して負極板耳にSbが移行しないので、そもそも本発明の課題は発生しない。また、極板耳と極板上部が電解液から露出した制御弁式鉛蓄電池では、鉛蓄電池を搭載した車両の運行時における加減速および振動により、電解液面は揺動し、負極耳と電解液が接触し、負極板耳にSbが移行するため、本発明の課題が発生する。従って、本発明の課題を解決する意味合いにおいて、極板群の全て、もしくは一部が電解液に浸漬した構成の鉛蓄電池に本発明の構成を適用すべきである。

【0028】

なお、負極活物質中のSbの添加方法として、負極活物質ペーストの練合時に硫酸アンチモン、アンチモン酸塩といった、アンチモン酸化物やその塩といったアンチモン化合物として添加することができる。また、他の方法としては、化成充電工程の以前に希硫酸電解液中に上述のアンチモン化合物を添加し、化成充電を行うことにより、負極活物質にSbを電析させることも極めて有効な方法である。

【0029】

そして、本発明の鉛蓄電池を、通常の公称電圧12Vの自動車用鉛蓄電池とする場合、上述の極板群の6個を電槽に収納し、極板群間を直列に接続した後、電槽開口部を蓋で覆うとともに、直列接続において両端に位置する極板群から導出した極柱を蓋にインサート成形された端子ブッシングに挿通し、端子ブッシングと極柱先端を溶接すれば良い。その後、蓋に設けた注液口より希硫酸電解液を注液して、化成充電を行えば良い。

【0030】

上述した構成を有した本発明の鉛蓄電池は、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、良好な深放電寿命特性を実現しつつ、寿命末期においても電解液中の水分減少速度の増加を抑制することでメンテナンスフリー性に優れるとともに、負極耳部における腐食を抑制することによって、高信頼性を有したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0031】

本発明において、正極格子母材中に含まれるSnの量が $1.20 \sim 1.80 \text{ wt}\%$ である場合、正極格子腐食は抑制されるため、極めて長寿命であり、結果として長期間使用される。本発明の課題の一つである、減液量の増加や負極耳部の腐食は使用期間が長くなるにつれて発生し、正極の耐久寿命が長寿命である場合、これらの現象が鉛蓄電池劣化の主要因となる。したがって、正極格子母材中のSn量を $1.20 \sim 1.80 \text{ wt}\%$ として正極耐久性を高めた鉛蓄電池の寿命と信頼性を高めるための手段として、本発明の構成は極めて有効である。

【実施例】

【0032】

図1、2に正極格子母材と、正極格子表面層と、負極活物質質量に対する負極活物質中のSb量と、セバレータ種別とをパラメータとして鉛蓄電池を作成した時のサイクル寿命特性、耳腐食率を示す。

【0033】

電池型式はJIS D5301「始動用鉛蓄電池」に規定する55D23形(12V 48Ah)鉛蓄電池とした。

【0034】

サイクル寿命特性は次に示す試験条件により行った。75℃環境下において、25A放

電4分と13.8V定電圧充電(最大充電電流25A)10分充電とを480サイクル繰り返した後に、このサイクルによる重量減(WL)を計測する。その後、356Aで30秒間放電し、30秒目の放電電圧(V30)を計測する。その後、重量減(WL)分の水を鉛蓄電池に補水する。これをV30が6.0Vに低下するまでn回実施する。この時、充放電サイクル数は $480 \times n$ となる。

【0035】

そして、初めてV30が6.0V以下となったとき(n回目)の電圧を V_n 、 $n-1$ 回目の電圧を V_{n-1} としたときに、縦軸V30、横軸サイクル数のグラフにおいて、座標 $(480(n-1), V_{n-1})$ と座標 $(480n, V_n)$ 間を直線Lで結び、この直線Lと $V30=6.0$ との交点における横軸の値を寿命サイクル数としている。

【0036】

また、耳腐食率は上記の $480n$ サイクル目における耳断面積の減少率としている。なお、初期値は $13.0\text{mm} \times 0.7\text{mm} = 9.1\text{mm}^2$ としており、耳腐食率50%の場合、腐食によって断面積が 4.55mm^2 減少したことに相当する。

【0037】

図1から、正極格子表面層にSbが含まれる場合には、鉛蓄電池A1~B3で示す通りに耳腐食率の数値が悪くなる。また、正極格子表面層を特に設けない場合には、鉛蓄電池C1~D5で示す通りに耳腐食率の数値は悪くないが、寿命サイクル数が延びないことがわかる。

【0038】

正極格子表面層にSnを含ませた鉛蓄電池E1~F5を見ると、負極活物質質量に対する負極活物質中のSb量が1~30ppmの時に、寿命サイクル数、耳腐食率ともに良好な結果が得られた。特に、負極活物質質量に対する負極活物質中のSb量が1~10ppmの時に、寿命サイクル数の面で顕著な効果が得られていることがわかる。

【0039】

また、鉛蓄電池EとFとの比較により、セパレータとしてガラス繊維やポリプロピレン樹脂繊維等の耐酸性繊維で構成したガラスマットセパレータを用いた場合にはポリエチレンセパレータを用いた場合よりも寿命サイクル数の面で良い効果が得られることがわかる。

【0040】

図2に示す鉛蓄電池G~Iから、正極格子母材中に含まれるSnの量が1.1wt%である場合には、寿命サイクル数が延びないことがわかる。また、鉛蓄電池Mから、正極格子母材中に含まれるSnの量が1.9wt%である場合にも、寿命サイクル数が延びないことがわかる。これらから、正極格子母材中に含まれるSnの量が1.20~1.80wt%である場合には、特に本発明の効果は顕著であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明の鉛蓄電池によれば、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善するとともに、寿命末期においても電解液中の水分減少速度の増加を抑制することでメンテナンスフリー性に優れるとともに、負極耳部における腐食を抑制することができるので、高信頼性を有したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】 本発明と比較例とを示す特性図

【図2】 本発明と比較例とを示す他の特性図

【書類名】 図面

【図 1】

電池	正極格子母材	正極格子表面層	負極活物質中のSb (ppm)	セパレータ	寿命 サイクル数	耳腐食率(断面 積減少率(%))
A1	Pb-0.06%Ca-1.2%Sn	Pb-5%Sn-5%Sb	0	ポリエチレン	3200	40
A2			10		3300	42
A3			40		3200	45
B1			0	ガラスマット	2900	25
B2			10		3200	40
B3			40		3000	30
C1		なし	0	ポリエチレン	2200	2
C2			10		2500	2
C3			40		2400	2
D1			0	ガラスマット	1800	2
D2			1		2500	2
D3			10		2800	3
D4			30		2900	3
D5			40		2600	2
E1		Pb-5%Sn	0	ポリエチレン	2500	2
E2			1		3600	3
E3			10		3800	3
E4			30		3400	4
E5			40		2700	3
F1			0	ガラスマット	2600	2
F2			1		4200	3
F3			10		4400	3
F4			30		3600	3
F5			40		2900	3

【図 2】

電池	正極格子母材	正極格子表面層	負極活物質中のSb(ppm)	セパレータ	寿命 サイクル数	耳腐食率(断面 積減少率(%))
G1	Pb-0.06%Ca-1.1%Sn	Pb-5%Sn-5%Sb	0	ガラスマット	2200	12
G2			10		2400	14
G3			40		2300	12
H1		なし	0	ガラスマット	1800	1
H2			10		2000	2
H3			40		1900	2
I1		Pb-5%Sn	0	ガラスマット	2000	1
I2			10		3500	3
I3			40		2700	3
J1	Pb-0.06%Ca-1.8%Sn	Pb-5%Sn-5%Sb	0	ガラスマット	4100	60
J2			10		4200	63
J3			40		4000	60
K1		なし	0	ガラスマット	2800	3
K2			10		2900	3
K3			40		2800	4
L1		Pb-5%Sn	0	ガラスマット	2700	3
L2			1		4500	4
L3			10		4700	4
L4			30		3800	4
L5			40		2900	4
M1	Pb-0.06%Ca-1.9%Sn	Pb-5%Sn	0	ガラスマット	2500	3
M2			10		3500	5
M3			40		2600	5

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の鉛蓄電池は、高温環境下での深放電を必要とするサイクル的な使用での寿命特性は十分ではなく、これを向上するための方法としては電解液量を増加させる方法が常法であるが、電解液の増加に伴い充電時に正極板から発生する酸素ガスを負極板が吸収しにくくなる。そのため、負極板の電位が低くなり定電圧充電では、充電受入性が低下し、著しく寿命特性が低下してしまう。

【解決手段】 Sbを含まない負極格子からなる負極板と、Sbを含まない正極格子で構成され正極活物質と接する表面の少なくとも一部にSnを含む層を有する正極板と前記正極・負極板間に介挿されたセパレータとを備え、負極活物質中にSbを負極活物質重量あたり1～30ppm含むことで、高温環境下での深放電特性を飛躍的に向上させることができる。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社